

食品中のビタミンCの変化

牧 善 輔

Change of Vitamin C in Vegetable Foods

Zensuke Maki

植物体に於て L-ascorbic acid は酸化せられた場合に
先ず dehydro-l-ascorbic acid を生ずるが之は安定な
ものではなく、更にそのラクトン環を開いて 2,3-diketo-l-
gulonic acid を生ずると云われている¹⁾。dehydro-l-
ascorbic acid は動物にとってビタミン C としての効果
を失っていないが、diketo gulonic acid は全くその作
用を持っていないことは已に知られている²⁾。J. H.
Roe 氏等は 2, 4-dinitro phenyl-hydrazine を用いて
ascorbic acid (A. A) dehydro ascorbic acid (D. H.
A) diketo gulonic acid (D. K. A) を分離定量し³⁾ 食
品中の C 定量に応用している⁴⁾。筆者はこの方法を用
いて食品の貯蔵及び加熱による A. A の D. H. A 及び
D. K. A への変化について調べると共に従来行われてい
た indophenol 色素を用いた A. A, D. H. A の値と比較
検討した。

実 験

実験材料にはすべて市販のものを用いたのでその詳細
な品種は不明である。定量は Roe 氏の方法に準じて行
い、試料を5倍量の5%メタ燐酸と共に乳鉢中で磨砕し
て更に5%メタ燐酸液を2~10倍量加えて抽出し遠心分
離後その上澄液を用いて次のようにした。抽出後 20c.c.
をとり之にチオ尿素 0.2g を加え溶解後濾過、濾液 4 c.c.
に 2% 2,4-dinitrophenyl hydrazin-9NH₂SO₄ 溶液 1
c.c. を加え 37°C に3時間保った後氷水中で冷却しなが
ら 5 c.c. の 85% H₂SO₄ を加えて30分放置後光電比色計
により S 53 のフィルターを用いて同様に処理した盲検
と比色する。この値を D. H. A と D. K. A の含量とし
た。抽出液 20 c.c. にブローム液数滴を加えて酸化後之に
空気を通し過剰のブロームを除いた後チオ尿素 0.2 g を
加え前と同様に処理して比色 A. A, D. H. A, D. K. A の含
量とした。更に抽出液 10c.c. に 1% SnCl₂ を含む 5%
メタ燐酸液 10c.c. を加え、H₂S ガスを15分通じて還元
後濾過炭酸ガスを通じて H₂S を除いた後チオ尿素を加
え前と同様に処理して比色 D. K. A の含量とした。尚こ
れと同時に 5%メタ燐酸抽出液及び H₂S による還元液
について indophenol 色素を用いて A. A 及び D. H. A
を定量した。

結果及び考察

Table 1. 各種植物組織中の A. A, D. H. A, D. K. A 量
(mg %)

	A. A	D. H. A	D. K. A	A. A*	D. H. A*
夏 み か ん	23.4	0.4	0.7		
林 檎	3.4	0.0	0.2		
え ん ど う	22.4	2.8	1.4		
と ま と	11.6	1.0	1.5		
とうがらし	49.3	10.2	5.2		
玉 葱	4.4	0.4	0.3	4.4	1.8
ば な な	4.8	2.0	6.0	3.2	2.8
柿 (富有)	63.6	1.5	4.5	111.9	3.0
甘 藷	21.0	3.7	2.1	22.1	6.9
(農林一號)					
人 参	14.8	1.7	3.1	15.3	4.8
人 参 葉	103.8	18.0	20.0	106.8	25.6
み つ ば	61.3	7.9	6.8	80.0	17.6
み ず な	57.6	1.5	1.4	58.0	3.0
ほうれん草	80.3	2.1	3.4	83.9	8.1

* indophenol 色素による定量値

いずれも可食部を用いた。市販の蔬菜及び果実には大
低 A. A, D. H. A, D. K. A の3成分が含まれているが、果
実では夏みかん、林檎のように D. H. A の少いものには
D. K. A も少いようである。之に反しバナナのように収
穫後日が経過しており過熟の状態にあるようなものには
D. H. A, 特に D. K. A が多かった。蔬菜でも一般に D. H. A
の量に比例して D. K. A も存在するようである。indo-
phenol 法による値と比較してみると、A. A については
両者とも大体一致しているが色素による方が僅かに高い
値を示し D. H. A ではその差が可成り大きいようである
がこれは浸出液中にあるビタミン C 以外の色素を還元
する物質によるものと思われ H₂S で還元したときはそ
の影響が大きくなるものの様である。この点 2,4-dinitro
phenyl-hydrazin による方が D. H. A, D. K. A に対し特
異的である。

Table 2. みかん汁貯蔵中の A.A, D.H.A, D.K.A の変化 (mg %)

経過日数	A.A	D.H.A	D.K.A	total	$\frac{D.K.A}{total} \cdot 100$
0 日	35.8	2.3	0.4	38.5	1.0
3 日	34.1	1.0	2.3	37.4	6.1
1 1 日	28.6	4.2	3.5	36.3	9.6
1 7 日	26.7	1.7	7.9	36.3	21.7
2 5 日	22.0	2.0	9.0	33.0	27.2
4 3 日	19.2	0.8	11.0	31.0	35.4
新 鮮 物	33.5	0.2	0.4	34.1	1.1

Table 3. 甘藷汁貯蔵中の A.A, D.H.A, D.K.A の変化 (mg %)

経過日数	A.A	D.H.A	D.K.A	total	$\frac{D.K.A}{total} \cdot 100$
0 日	6.2	18.2	7.2	31.6	22.7
1 日	3.3	15.3	10.2	28.8	35.4
4 日	0	13.0	15.3	28.0	54.6
7 日	0	7.9	19.4	27.3	71.0
新 鮮 物	21.0	3.7	2.6	27.3	9.5

貯蔵中に於ける A.A の D.H.A, D.K.A への変化の割合を見るために果実或は蔬菜をそのままでは個々の差及び採取部分のちがいに誤差を生ずるので、細胞が破壊されて新鮮物とはその様相が異なるが、みかん汁及び甘藷を大根卸でおろしたものをを用い之等を 3~5°C の冷蔵庫に貯蔵してその一部をとって分析した。尙比較のため貯蔵前に新鮮物の一部をとり 5% メタ磷酸中で磨砕抽出した値を附記する。みかん汁では 3 成分の合計は 42 日を経過してもその 80% は残っており、D.H.A はその増減に多少の波があるが始めと比較して変っていないのに対し A.A が日を経るに従って減少しそれにつれて D.K.A が増加していることがわかる。甘藷ではこの傾向が著しく新鮮物の一部をメタ磷酸で抽出したものに比し之をメタ磷酸を加えないで破碎するだけで已に A.A は約 1/2 量に減少し貯蔵後 4 日目には無くなつており、D.H.A も A.A と同様減少の傾向にあるのに対し、D.K.A のみ増加していることがわかる。総量についてはこの期間中に約 10% 減少しているのみであり之までビタミン C の破壊と考えられていたものは大部分 D.K.A への変化であると考えられる。みかん汁、甘藷汁共にメタ磷酸中で磨砕抽出したものよりも total に於て値が大きいがこの点抽出方法について研究したいと思っている。

Table 4. とうがらしの加熱による A.A, D.H.A, D.K.A の変化 (mg%)

	A.A	D.H.A	D.K.A	total	$\frac{D.K.A}{total} \cdot 100$
新 鮮 物	49.3	10.2	5.2	64.7	8.3
加 熱 直 後	46.9	3.9	11.9	62.7	18.9
加 熱 後 一 日	9.2	4.6	34.6	48.4	71.4
放 置	4.2	12.4	32.8	49.4	66.4

Table 5. ほうれん草の加熱による A.A, D.H.A, D.K.A, の変化 (mg%)

	A.A	D.H.A	D.K.A	total	$\frac{D.K.A}{total} \cdot 100$
新 鮮 物	80.3	2.1	3.4	85.8	3.9
加 熱 直 後	19.5	0.6	1.4	21.6	6.4
加 熱 後 一 日	4.7	0.1	1.8	6.6	27.2
放 置					

Table 6. 同上・試料中に含まれる mg 数で表す。

	A.A	D.H.A	D.K.A	total	$\frac{D.K.A}{total} \cdot 100$
新 鮮 物	12.05	0.32	0.50	12.9	3.9
加 熱 直 後	3.13	0.11	0.22	3.46	6.4
煮 汁 中	4.62	0.24	0.21	5.07	4.1
合 計	7.75	0.35	0.43	8.53	5.0
一 日 放 置 後	0.75	0.02	0.28	1.05	27
煮 汁 中	5.29	0.19	1.35	6.83	19
合 計	6.04	0.21	1.63	7.88	20

加熱による影響をみるために、とうがらしを 10 倍量の水と共に煮沸 5 分後すみやかに冷却して一部をとり分析、残部をそのまま一日放置して同様にメタ磷酸を加えて磨砕抽出水分を多少吸収しているので新鮮物の水分量に換算した。加熱直後では A.A の減少は少くむしろ D.H.A が減少して之が D.K.A に変っているが之を一日放置すると A.A は非常に少くなり D.K.A が顕著に増加し全量の 66~71% に達している。蒸煮によっても D.K.A が生ずることは認められているが、煮熟によるとこの変化が甚しい。而も総量としては溶出、破壊を合せて 24% の損失にすぎない。これに対しほうれん草 15g を同様 2 分煮沸後一日放置したが、煮汁への移行が多いので之も合せ分析した。煮沸及び放置により大部分が煮汁中に移るにもかかわらず D.K.A の量はとうがらし程増加せず相当量の A.A が煮汁中に残っていることが認められる。

要 約

- 食品中の A.A, D.H.A, D.K.A を 2-4-dinitro phenyl hydrazin を用いて比色定量した所、従来の

indophenol 色素による方法に比し, 多少定量に時間はかかるがビタミンCの真価に近い価が得られるようである.

2. 過熟の状態にあるような食品バナナ等には D.K.A が多い.
3. みかん汁は貯蔵中長期にわたりビタミンCとして有効な形で残っているが甘藷等はその組織を破壊すると短時間のうちに殆どが D.K.A になる.
4. 加熱によってもこの変化が促進され, 調理後長時間放置しておくことはビタミンCの損失が大きい.
5. ビタミンCの破壊はその大部分は A.A, D.H.A が D. K. A に変化することによるもので加熱, 貯蔵によっても A.A, D.H.A, D.K.A の含量は余り変化しない.

文 献

- 1) BORSOOK. H., DAVENPORT. H. W., *J., Biol. Chem.*, **117**, 237 (1937).
- 2) PEUUEY. J. H., ZILVA. S.S., *Biochem. J.*, **37**, 403 (1943).
- 3) ROE. J. H., MILLS. M.B., *J. Biol. Chem.*, **174**, 201 (1948).
- 4) MILLS. M.B., ROE J.H., *Anal. Chem.*, **21**, 707 (1949).
- 5) CHEN. S.D., *Food Research*, **16**, 507 (1951).
- 6) 佐々本, *ビタミン* **5**, 133 (1952).

(1953年12月受理)